

Síntese e Caracterização de Catalisadores Ziegler-Natta a Base de $TiCl_3$ para Polimerização de Propileno

Fernanda M.B. Coutinho* e Thais H.S. Costa

Resumo - Foram sintetizados catalisadores Ziegler-Natta a base de $TiCl_3$ modificados ou não pela adição de um doador de elétrons (THF ou EDIA). Os catalisadores foram avaliados quanto à atividade catalítica e estereoespecificidade em polimerização de propileno. Foram apontadas as possíveis causas da obtenção de γ - $TiCl_3$ predominantemente, em vez de δ - $TiCl_3$. Os catalisadores foram caracterizados através de difratometria de raio-X e teor de titânio. Foi sugerida uma aparelhagem para síntese de catalisadores com parâmetros morfológicos controlados.

INTRODUÇÃO

Os catalisadores Ziegler-Natta são formados por um sal de metal de transição (1^o componente) e um composto organometálico (2^o componente), fixados ou não em um suporte. A morfologia do catalisador é copiada pelo polímero em crescimento. Assim, através da síntese controlada do catalisador, é possível produzir polímeros com boa morfologia.

Embora os catalisadores Ziegler-Natta suportados sejam atualmente os mais promissores devido principalmente à sua alta atividade catalítica, a qualidade e o custo de produção de polímeros obtidos através de catalisadores não-suportados, torna esta rota ainda viável. O sistema catalítico não-suportado mais utilizado na produção de polipropileno é formado pelo sistema $TiCl_3$ /cloreto de dietil-alumínio (DEAC).

Existem quatro formas cristilinas¹ de $TiCl_3$, α , β , γ e δ . As formas α , γ e δ - $TiCl_3$ são violetas e a forma β - $TiCl_3$ é marrom e pouco ativa. A forma mais ativa e estereoespecífica é a δ - $TiCl_3$ que é também a estrutura mais desordenada. O aumento da atividade catalítica e/ou da estereoespecificidade de catalisadores a base de $TiCl_3$ pode ser conseguido através da síntese da forma mais ativa.

A adição de bases de Lewis durante a síntese do catalisador (base interna), provoca uma desorganização do cristal, um aumento da porosidade devido à extração de subprodutos e consequente aumento da área específica e atividade catalítica. A utilização de base interna pode resultar no aumento da fração de polímero isotático devido ao bloqueio de centros não estereoespecíficos. Pode resultar ainda no aumento da atividade catalítica devido à exposição de um maior número de centros ativos.

Os catalisadores Ziegler-Natta são sistemas que são facilmente desativados pelo contato com oxigênio e umidade e por essa razão, são manipulados em atmosfera inerte e seca.

Neste trabalho foi estudado o efeito de tetra-hidrofurano (THF) e éter di-isoamílico (EDIA), como bases internas, na atividade e estereoespecificidade de catalisadores à base de $TiCl_3$.

PARTE EXPERIMENTAL

O solvente (iso-octano), o nitrogênio e o propileno foram secos pela passagem em colunas contendo peneira molecular. O EDIA e o THF foram aquecidos sob refluxo com fitas de sódio, sob atmosfera inerte e em seguida destilados. O $TiCl_4$ foi destilado em atmosfera inerte. O DEAC e o TEA (trietil-alumínio) foram usados como recebidos na forma de soluções em iso-octano.

METODOLOGIA

— Síntese de Catalisadores

A síntese de catalisadores foi feita em 3 etapas:

A) Etapa 1 — Redução

Através de um funil de adição, foi gotejada uma solução de TEA a 0,85M em uma solução de $TiCl_4$ a 0,94M, preparada em balão de três bocas. Foram utilizadas duas temperaturas de redução, 0^oC e -65^oC , agitação mecânica de 100rpm e razão molar $TiCl_4$ /TEA de 2,68. O sistema foi então aquecido até 60^oC por uma hora e mantido nesta temperatura por mais uma hora. Em seguida, a suspensão marrom contendo β - $TiCl_3$ foi lavada quatro vezes com iso-octano.

B) Etapa 2 — Tratamento com Base

Ao produto marrom seco e pesado obtido na Etapa 1, foi adicionada uma solução contendo a base. A reação foi conduzida em Erlenmeyer ou em frasco tipo Schlenk a 35^oC durante uma hora, sob agitação magnética. Em seguida, foram feitas quatro lavagens com solvente. Foram usadas razões de 0,2; 0,5 ou 1,0 mmol base por mmol de $TiCl_3$.

C) Etapa 3 — Tratamento com $TiCl_4$

O produto da Etapa 2 foi tratado com uma solução a 35% V/V de $TiCl_4$ em iso-octano a 70^oC , sob agitação magnética, durante 2,5h ou até a obtenção de uma suspensão violeta. Em seguida, a suspensão foi lavada quatro vezes com iso-octano.

O teor de Ti dos catalisadores foi determinada após as Etapas 1 e 3, através de colorimetria usando o espectrofotômetro

Fernanda M.B. Coutinho* e Thais H.S. Costa, Instituto de Macro-moléculas, UFRJ. Tel (021) 270.1035

tro digital CELM E 2050. A forma cristalina dos catalisadores foi caracterizada através de difratometria de raio-X usando o difratômetro JEOL JDX8P.

— Polimerização

As polimerizações foram feitas em balão de três bocas de 1 litro de capacidade, provido de tubo "pescante", pressão de monômero de 100mmHg, temperatura de 50°C, tempo reacional de uma hora, agitação de 300rpm e razão DEAC/TiCl₃ igual a 2.

O índice de isotaticidade dos polímeros foi determinado através da extração do polímero atático e de baixo peso molecular em Soxhlet, com iso-octano, durante seis horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I mostra resultados de reações de polimerização de propileno para os diferentes catalisadores. Pode ser verificado que os catalisadores contendo base interna foram mais ativos e estereoespecíficos do que os não tratados com base e que EDIA foi mais eficiente que THF. A temperatura de redução parece não ter sido uma variável significativa para os sistemas estudados.

TABELA I — RESULTADOS DE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Catalisador (*)	Forma Cristalina Provável	Atividade Catalítica (gPP/gTi.h)	Índice de Isotaticidade (%)
Cat 6-0,0a	γ-TiCl ₃	21,0	96,0
Cat 6-0,2	γ-TiCl ₃	47,0	97,8
Cat 6-0,5	γ+α-TiCl ₃	32,5	98,0
Cat 6-0,2E	γ-TiCl ₃	43,0	96,6
Cat 7-0,5E	γ+δ-TiCl ₃	131,0	97,9
Cat 8-0,0b	γ-TiCl ₃	21,0	93,6
Cat 8-0,2	γ-TiCl ₃	23,0	96,6
Cat 8-0,5	γ-TiCl ₃	48,0	96,4
Cat 9-0,5E	γ-TiCl ₃	87,0	96,5
Cat 9-0,5E ^c	α-TiCl ₃	6,2	84,2
Cat 10-1,0E	δ-TiCl ₃	126,0	96,6

a) Redução conduzida a 0°C

b) Redução conduzida -65°C

c) Após a Etapa 3, a suspensão foi mantida a 85°C durante 15,3h sem agitação

(*) O número após o hífen refere-se à quantidade de éter colocada na Etapa 2; a letra E significa EDIA e a ausência de letra significa THF

Segundo Bukharkina² et al, a presença de impurezas polares dificulta a obtenção de δ-TiCl₃ altamente ativo. Segundo a patente³, na qual foi baseada a síntese dos catalisadores, a forma cristalina predominante produzida é a TiCl₃. Foi constatada, no entanto, a presença de impurezas devido às seguintes evidências que podem ter contribuído para a obtenção de γ-TiCl₃ predominantemente:

— O TiCl₄ destilado apresentava-se amarelado⁴;

— Aparecimento de reflexões características de TiCl₃·6H₂O em alguns catalisadores;

— Aparecimento de resíduos⁴ insolúveis (TiO₂ e TiOCl) em solução ácida durante a determinação do teor de Ti;

— Aumento significativo da atividade catalítica após passagem do monômero através de colunas contendo sílica-gel, peneira molecular e P₂O₅.

A utilização de agitação magnética durante as Etapas 2 e 3 da síntese do catalisador e durante a utilização da suspensão, provocou o aparecimento de finos. Além disso, a morfologia do catalisador não foi controlada na Etapa 1. A densidade aparente dos polímeros foi baixa e variou na faixa de (0,11-0,28) g/cm³. A Figura 1 mostra uma sugestão de aparelhagem para a síntese de catalisador com parâmetros morfológicos controlados. A adição lenta e controlada da solução de TEA deve ser feita através do funil de adição (5), de um conta gota (1) e da haste oca (6) do agitador mecânico (10). As partículas de TiCl₃ serão então formadas já no centro do reator tipo Schlenk⁵, favorecendo a formação de partículas esféricas. A pá de agitação (2) é do tipo âncora, de modo a promover boa homogeneidade do sistema, minimizando a quebra de partículas. Uma válvula de retenção (7) impedirá o retorno de suspensão em caso de pressurização do sistema. O filtro⁵ sinterizado (3) facilitará as lavagens do catalisador e as torneiras de 3 vias (4) permitirão o uso de pré-polimerização para preservação da partícula do TiCl₃. O septo de borracha (8) servirá para adição de reagentes, controle do fluxo de N₂ através do becker (9) e colocação de um termo-par.

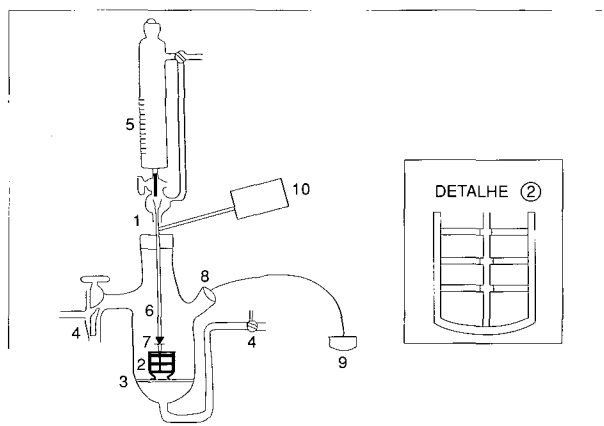


FIG 1 - Aparelhagem para síntese de catalisador com morfologia controlada.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com o apoio financeiro da CAPES, CNPq, CEPG/UFRJ e Polibrasil S.A.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - J. BOOR, ZIEGLER-NATTA CATALYSTS and Polymerizations, New York, Academic Press, 1979, 670.
- 2 - N.S. BUKHARKINA et alii, Polymer Science U.S.S.R., 30 (3), 621 (1988).
- 3 - J. HERMANS et alii, Catalytic Complexes, Patente Americana 4.210.738, 1980.
- 4 - G.H.J. NEVILLE, Titanium Compounds (Inorganic), In: Encyclopedia of Chemical Technology, New York, Interscience Publishers, 1969, 380-424.
- 5 - J.W. CHIEN & Y. HU, J. Polymer Science: Part A Polym. Chem., 16, 2003 (1988).